

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-121710

⑪Int. Cl.²
C 07 C 19/08
B 01 J 21/04
C 07 C 17/24

識別記号

⑫日本分類
16 B 211
13(9) G 1

庁内整理番号
7330-43
6703-4A

⑬公開 昭和53年(1978)10月24日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭異性体化された水素含有クロロフルオロ炭化
水素の製法

-302

⑮発明者 逢坂洋之助

高槻市松原町10-16

⑯特 願 昭52-36302

⑰出 願 昭52(1977)3月30日

⑱発明者 園山平橋
大阪市北区梅田8番地 新阪急
ビル

⑲吹田市青山台1丁目2番 C33

⑳代理 人 弁理士 青山謙 外1名

明細書

1.発明の名称

異性体化された水素含有クロロフルオロ炭化水素の製法

2.特許請求の範囲

(1) 水素含有クロロフルオロ炭化水素を、式 $A_xCl_xF_yO_z$ (式中、 $x + y + z = 3$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 \leq z < 3/2$ である) で示される触媒に接触せしめて転位反応させることを特徴とする異性化された水素含有クロロフルオロ炭化水素の製法。

(2) パークロロ炭化水素またはパークロロフルオロ炭化水素の共存下に転位反応させる前記第(1)項記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は異性化された水素含有クロロフルオロ炭化水素の製法、さらに詳しくは、水素含有クロロフルオロ炭化水素を触媒の存在下に転位反応に付して、溶媒、冷媒、エアゾル噴射剤、他の有用な化合物の中間体として有用な、より改良された

性質を示す異性化された水素含有クロロフルオロ炭化水素の製法に関する。

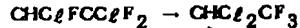
従来、水素を含有しないクロロフルオロ炭化水素(以下、非含水素フロンという)では、塩化アルミニウムを触媒として転位反応を行なうことにより異性化されたクロロフルオロ炭化水素を得ていた。しかしながら、水素含有クロロフルオロ炭化水素(以下、含水素フロンという)にあつては、前記塩化アルミニウムに接触させても転位反応は生起せず、塩化水素が脱離する分解反応が生起して目的とする異性体がほとんど生じない。例えば、 $CHCl_2FCFC_2F_2$ を室温で塩化アルミニウムに接触させても瞬時に反応するが $CHCl_2CF_3$ はほとんど生じない。

本発明の目的は、含水素フロンから異性化された含水素フロンを好収率で得ることである。

本発明によれば、前記目的は、含水素フロンを触媒 $A_xCl_xF_yO_z$ に接触せしめて転位することにより異性化された含水素フロンとすることにより達成することができる。これにより、前記含水素

フロンを分解することなく転移反応を円滑に進行せしめ、目的とする異性体を好収率で得ることができる。

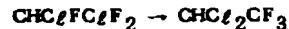
本発明において用いられる前記触媒は、反応の進行につれて、その活性が低下しやすい。例えば、



では、最初はほとんど100%の転化率で反応が進行するが、2時間後には、全く進行しなくなる。

しかし、本発明の他の態様の目的は、触媒活性の低下を生ぜしめることなく、前述の転移反応を行なうことである。

この目的は、前記本発明において、水素を含まないクロロ炭化水素またはクロロフルオロ炭化水素、すなわちパークロロ炭化水素またはパークロロフルオロ炭化水素を含水素フロンに添加することにより達成することができる。これにより、相当長時間にわたり触媒活性を持続することができる。例えば、



では、10時間でも20時間でも活性が持続する。

塩化アルミニウムの昇華点、好ましくは、作用物質の沸点以下の高温である。具体的には0°C~100°Cである。塩素化アルミニウムは、活性化アルミニウムに100~600°Cでクロロフルオロ炭化水素またはフルオロ炭化水素とクロロ炭化水素例えば CCl_4 もしくはクロロフルオロ炭化水素例えば CCl_3F , $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$, $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}_2$ とを作用させて製造することができる。または、20~450°Cで弗化水素、300~500°Cで弗化硫黄(SF_4 , SF_6 など)、弗化スルフリル、弗化チオニル、20~450°Cで弗化アンモニウム(酸性弗化アンモニウム、中性弗化アンモニウムなど)の無機弗化物を作成させた後、クロロフルオロ炭化水素またはクロロ炭化水素を作成することにより製造することができる。

本発明において、出発物質となる水素含有クロロフルオロ炭化水素は、炭素数2、水素数1または2を有し、その他は、塩素または弗素で置換された脂肪族炭化水素である。例を挙げれば、



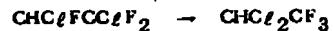
本発明において使用される触媒は、 $\text{AlCl}_x\text{F}_y\text{O}_z$
 $0 < y < 3$,
但し $x + y + z = 3$, $0 < x < 3$, $0 \leq z \leq 3/2$, 6字補入
の式を有する塩素化アルミニウムまたは塩素化アルミニウムである。

具体的な質量組成は、全重量に対して塩素が0%より多く、通常0.1%より多く5%以下、弗素が5%以上で64%以下、酸素が0%以上で67%以下、好ましくは、塩素が0.2~2.0%、弗素が8~60%である。

本発明において使用される触媒は、公知物質であるが、その製法を挙げるとつぎのものがある。

塩素化アルミニウムは、塩化アルミニウムに弗化水素、弗酸、炭素数4以下の好ましくは炭素数2以下のフルオロ炭化水素またはクロロフルオロ炭化水素例えば CCl_3F , $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$, $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}_2$ を作成させて製造することができる。その際、パーフルオロ炭化水素の場合、クロロ炭化水素、クロロフルオロ炭化水素を共存させてもよく、クロロフルオロ炭化水素の場合、クロロ炭化水素を共存させてもよい。温度条件は、0°C乃至

る。これらはつぎの転移反応をする。



転移反応の温度および圧力は、出発物質および目的物質が気体であるように選べばよく、最高温度は約300°Cである。液体が触媒に生ずると活性が低下するので好ましくなく、約300°Cより高い温度では出発物質が分解するからである。接触時間は、温度、圧力および出発物質の種類に依存する。通常0.02分~2分である。酸素または空気の共存は、炭素質の析出による触媒の活性の低下を防止するため有効である。共存量は、出発物質に対し、酸素0.1モル%~300モル%、好ましくは、1モル%~50モル%である。

本発明の一実施態様におけるパークロロ炭化水素またはパークロロフルオロ炭化水素は、炭素数1~3好ましくは1~2の飽和脂肪族炭化水素の水素全部が塩素または弗素によって置換されたものである。転移反応条件下、つぎに示す添加量に

より添加体の分圧において、気体で存在するものが好ましい。特に好ましいものを例示すると四塩化炭素、トリクロロフルオロメタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン、1,1,2,2-テトラクロロ-1,2-ジフルオロエタン、1,1,1,2-テトラクロロ-2,2-ジフルオロエタンである。添加量は、出発物質1モルに対し少くとも0.01モル必要である。添加量の上限は特にならないが、工業的に目的物質を得る点から考慮して3モル以下とするのが好ましい。

また、パークロロフルオロ炭化水素を含水素フロンとともに活性化アルミナ床または塩化アルミニウム床を100℃以上でかなり長時間通すときは、前述した組成の塩素化フッ素化アルミナまたは塩素化フッ素化アルミニウムが生成する。したがって、そのときは、あたかも活性化アルミナまたは塩化アルミニウムが本発明に係る転移反応を触媒するかの如く挙動する。しかしこのときは、本発明に係る触媒が生成したことによるものである。

以下、実施例で本発明を説明する。実施例において、異性体の確認は、赤外線分光分析およびマススペクトル分析により行なつた。

実施例1

活性アルミナ(水沢化学製ネオピードC-4、4mm)を1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンで処理して得た塩素化フッ素化アルミナ(重量組成: A 49.8%、C 0.5%、F 9.5%、O 40.2%)50c.c.をガラス製反応管(直徑24mm、長さ1000mm)に充填して、100℃に保つた。窒素(200c.c./分)およびCHClFCClF₂(60c.c./分)を前記反応管の上部から反応管に導入し、大気圧下に100℃で反応させ、反応管から排出されたガスをガスクロマトグラフにより分析した。結果はつぎの表のとおりであつた。

導入開始後 の経過時間	排出ジクロロトリフルオロエタン組成	
	CHClFCClF ₂	CHCl ₂ CClF ₃
10分	0モル%	100モル%
30分	50モル%	50モル%
2時間	100モル%	0モル%

実施例2

実施例1で用いたのと同じ新たな塩素化フッ素化アルミナを用いて、つぎの点を除き実施例1と同様に操作した。

窒素(140c.c./分)、CHClFCClF₂(60c.c./分)およびCCl₃F(60c.c./分)を前記反応管の上部から反応管に導入した。結果は、つぎの表のとおりであつた。

導入開始後 の経過時間	排出ジクロロトリフルオロエタン組成	
	CHClFCClF ₂	CHCl ₂ CClF ₃
10時間	0モル%	100モル%
20"	0モル%	100モル%

実施例3

塩化アルミニウムを30℃の液状1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンに浸漬して乾燥後、塩素5重量%を含有する塩素化フッ素化アルミニウムを得た。直徑5mm、長さ5mmのペレットに成形した。そのペレット50c.c.を実施例1と同じ反応管に充填して200℃に保つた。空気(200c.c./分)およびCHClFCClF₂(60c.c./分)

を通じて、前記反応管の上部から反応管に導入し、反応管から排出されたガスを実施例1と同様に分析した。結果は、つぎの表のとおりであつた。

導入開始後 の経過時間	排出ジクロロトリフルオロエタン組成	
	CHClFCClF ₂	CHCl ₂ CClF ₃
10分	0モル%	100モル%
1時間	45モル%	55モル%
5時間	100モル%	0モル%

実施例4

実施例3で用いたのと同じ新たな塩素化フッ素化アルミニウムを用いて、つぎの点を除き実施例3と同様に操作した。空気(194c.c./分)、CHClFCClF₂(60c.c./分)およびCCl₃F(6c.c./分)を通じた。ガスクロマトグラフ分析の結果は、つぎの表のとおりであつた。

導入開始後 の経過時間	排出ジクロロトリフルオロエタン組成	
	CHClFCClF ₂	CHCl ₂ CClF ₃
20時間	0モル%	100モル%

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 蔡 ほか1名